

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-164283

(43)Date of publication of application : 19.06.2001

---

(51)Int.Cl. C10M169/04  
C10M101/02  
C10M105/02  
C10M133/16  
C10M135/10  
C10M137/10  
// C10N 10:04  
C10N 30:02  
C10N 40:25

---

(21)Application number : 11-351041

(71)Applicant : TONENGENERAL SEKIYU KK

(22)Date of filing : 10.12.1999

(72)Inventor : HIKOMOISHI NOBUCHIKA  
KURIBAYASHI TOSHIAKI  
OGANO SATORU

---

(54) LUBRICATING OIL COMPOSITION FOR INTERNAL-COMBUSTION ENGINE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a lubricating oil composition for an internal-combustion engine having long life without rapidly increasing viscosity of the lubricating oil by finely dispersing solid impurities insoluble in the oil into the oil.

SOLUTION: This lubricating oil composition for the internal-combustion engine is characterized in that the lubricating oil composition is obtained by formulating (A) succinimide having  $\geq 2,500$  weight-average molecular weight in an amount of 0.03-0.12 wt.% expressed in terms of nitrogen, (B) a basic alkaline earth metal sulfonate having 200-450 mgKOH/g whole base value as a metal cleaner in an amount the whole base value derived from the metal cleaner is within the range of 6-18 mgKOH/g and (C) a dialkyl zinc dithiophosphate in an amount of 0.04-0.5 wt.% expressed in terms of phosphorus based on the total weight of the composition to a lubricating base oil composed of a mineral oil and/or a synthetic oil. The lubricating oil composition for the internal-combustion engine is further characterized by comprising a basic alkaline earth metal salicylate or a basic alkaline earth metal phenate having 100-350 mgKOH/g whole base value as a metal cleaner so that the amount ratio of the salicylate or the phenate based on the total metal cleaners is at most 40% or 20% respectively expressed in terms of the whole base value.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] To lubricating oil base oil which consists of mineral oil and/or synthetic oil, succinimid whose (A) weight average molecular weight is 2500 or more as an amount of nitrogen on constituent whole-quantity criteria 0.03 – 0.12 % of the weight, (B) An amount from which the total basicity of the metal cleaner origin serves as the range of 6 – 18 mgKOH/g as a metal cleaner in basic alkaline-earth-metal sulfonate whose total basicity is 200 – 450 mgKOH/g, And an internal-combustion-engine-oil constituent characterized by coming to blend (C) dialkyl phosphorodithioate zinc 0.04 – 0.5 % of the weight as an amount of Lynn.

[Claim 2] An internal-combustion-engine-oil constituent according to claim 1 characterized by this SARISHI rate or this phenate in the whole metal cleaner blending further a basic alkaline-earth-metal SARISHI rate or phenate whose total basicity is 100 – 350 mgKOH/g as a metal cleaner at a rate of an amount which becomes at most 40% or 20% on total basicity criteria, respectively.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-164283

(P2001-164283A)

(43) 公開日 平成13年6月19日 (2001. 6. 19)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テームコード\* (参考)

C 1 0 M 169/04

C 1 0 M 169/04

4 H 1 0 4

101/02

101/02

105/02

105/02

133/16

133/16

135/10

135/10

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平11-351041

(22) 出願日

平成11年12月10日 (1999. 12. 10)

(71) 出願人 000108317

東燃ゼネラル石油株式会社

東京都港区海岸1丁目16番1号

(72) 発明者 皮籠石 信親

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1

号 東燃株式会社総合研究所内

(72) 発明者 栗林 利明

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1

号 東燃株式会社総合研究所内

(74) 代理人 100106596

弁理士 河備 健二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 内燃機関用潤滑油組成物

(57) 【要約】

【課題】 油中に不溶解な固形不純物を微細に油中に分散させ、潤滑油の粘度が急増しない、長寿命である内燃機関用潤滑油組成物を提供する。

【解決手段】 鉱油及び／又は合成油からなる潤滑油基油に、組成物全量基準で、(A) 重量平均分子量が2500以上であるコハク酸イミドを窒素の量として0.03～0.12重量%と、(B) 金属清浄剤として、全塩基価が200～450mg KOH/gである塩基性アルカリ土類金属スルホネートを、金属清浄剤由来の全塩基価が6～18mg KOH/gの範囲となる量と、及び

(C) ジアルキルジチオリン酸亜鉛をリンの量として0.04～0.5重量%とを配合してなることを特徴とする内燃機関用潤滑油組成物、また、金属清浄剤として、さらに、全塩基価が100～350mg KOH/gである塩基性アルカリ土類金属サリシレート又はフェネートを、金属清浄剤全体における該サリシレート又は該フェネートが全塩基価基準で、それぞれ多くとも40%又は20%となる量の割合で配合することを特徴とする上記の内燃機関用潤滑油組成物を提供した。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 鉱油及び／又は合成油からなる潤滑油基油に、組成物全量基準で、(A)重量平均分子量が2500以上であるコハク酸イミドを窒素の量として0.03～0.12重量%と、(B)金属清浄剤として、全塩基価が200～450mg KOH/gである塩基性アルカリ土類金属スルホネートを、金属清浄剤由来の全塩基価が6～18mg KOH/gの範囲となる量と、及び(C)ジアルキルジチオリン酸亜鉛をリンの量として0.04～0.5重量%とを配合してなることを特徴とする内燃機関用潤滑油組成物。

【請求項2】 金属清浄剤として、さらに、全塩基価が100～350mg KOH/gである塩基性アルカリ土類金属サリシレート又はフェネートを、金属清浄剤全体における該サリシレート又は該フェネートが全塩基価基準で、それぞれ多くとも40%又は20%となる量の割合で配合することを特徴とする請求項1記載の内燃機関用潤滑油組成物。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、内燃機関用潤滑油組成物に関し、更に詳しくは、ディーゼルエンジン駆動時に不可避免的に発生するすすなどの固形不純物を油中に分散させて潤滑油の粘度が急増しない長寿命な内燃機関、特にディーゼルエンジン用潤滑油組成物に関する。

**【0002】**

【従来の技術】 従来、内燃機関においては、主としてピストンリングとシリンダライナ、クランク軸やコネクティングロッドの軸受、カムとバルブリフタを含む動弁機構等、各種摺動部分の潤滑のほか、エンジン内の冷却や燃焼生成物の清浄分散、さらには錆や腐食を防止するなどの目的で潤滑油が用いられている。このように、内燃機関用潤滑油には、多様な性能が要求され、しかも近年、内燃機関の高性能、高出力化、運転条件の苛酷化などに伴い、高度な性能が要求されてきている。したがって、内燃機関用潤滑油には、このような要求性能を満たすために、例えば、無灰分散剤、金属清浄剤、摩耗防止剤(耐摩耗剤)、摩擦低減剤(摩擦調整剤)、酸化防止剤等の種々の添加剤が配合されている。これまで、内燃機関用潤滑油には、清浄分散剤として、無灰分散剤と金属清浄剤とが併用されている。無灰分散剤としては、一般に、ポリアルケニル又はポリアルキルコハク酸イミド、ポリアルケニル又はポリアルキルコハク酸アミド、ポリアルケニル又はポリアルキルコハク酸エステル、ポリアルケニル又はポリアルキルベンジルアミン及びこれらのホウ素処理物等が使用されている。また、金属清浄剤としては、一般にアルカリ金属やアルカリ土類金属のフェネート、スルホネート、サリシレート、ホスホネート及びこれらの過塩基化物等が使用されている。ところで、ディーゼルエンジンでは、ガソリンエンジンに比べ

て燃焼機構上、燃焼残渣又はすすなどの潤滑油に不溶解な固形不純物を多量に発生し、これらが潤滑油や潤滑系に混入するという事態を生じている。この混入量が増加すると、潤滑油及び潤滑部位にて粘度の急増、及び潤滑系内での目詰まり現象が発生して、円滑な潤滑管理が阻害され、短期間で更油する必要が生じている。したがって、このような問題を解決するために、従来から燃焼残渣又はすすなどの潤滑油に不溶解な固形不純物を排除するため、種々の対策や手段が取られているが、大別すると、次の2つの方法がある。第1の方法は、固形不純物を凝集せしめて粗大化させ、潤滑油の循環系内に設置したオイルフィルターで捕捉・除去するものであるが、具体的には、例えば、特定全塩基価のカルシウムフェネート、特定全塩基価のマグネシウムスルホネート及びアルケニルコハク酸イミドを配合した固形不純物凝集性ディーゼルエンジン油など(特公平3-29839号公報、特開平5-295382号公報)、特定全塩基価の2種のカルシウムスルホネート、特定全塩基価のカルシウムフェネート、アルケニルコハク酸イミド及びジチオリン酸亜鉛を添加する潤滑油組成物を用いたディーゼルエンジンの潤滑システム(特公平6-60317号公報)等が提案され、これと類似の技術思想では、分散性を適度にしてオイルフィルターで燃焼残渣を除去するためにチオホスホン酸ヒドロキシエチルエステルなどを配合したディーゼルエンジン油など(特開平4-1293号公報、特開平5-93197号公報)、コハク酸イミドと長鎖ジアルキルジチオリン酸亜鉛の組合せで分散性を抑制し、固形不純物を除去した陸上ディーゼルエンジン油(特開平5-230485号公報)等が提案されている。一方、第2の方法は、第1の方法とは基本的な発想を異にし、油中に混入したすす等の固形不純物の凝集を阻止し、固形不純物自体を微細に油中に分散させるものであって、具体的には、例えば、すすの粒子径を制御することができる特定塩基価のカルシウムフェネート、アルケニルコハク酸イミド及び特定のジアルキルジチオリン酸亜鉛を含有させたディーゼルエンジン油(特開平9-165591号公報)や、直接すすを抑制するものとして、遷移金属塩を含有する潤滑剤(特公表平1-501396号公報)等が提案されている。さらに、ディーゼルパティキュレートフィルタ(DPF)を装着したディーゼルエンジンに適用するものとして、ジアルキルジチオリン酸亜鉛、特定全塩基価の炭酸カルシウム過塩基性カルシウムサリシレート及び／又はホウ酸カルシウム過塩基性カルシウムサリシレート、並びに特定分子量のホウ酸変性コハク酸イミドを特定量含有した低リン低灰型ディーゼルエンジン油(特開平9-111275号公報)等が提案されている。しかしながら、これらの提案にも拘わらず、未だ十分に満足のいく長寿命なディーゼルエンジン用潤滑油システムはなく、特に第2の方法によるすすなどの固形不純物の凝集を阻止し、固形不純物

自体を微細に油中に分散させ、潤滑油の粘度が急増しない、長寿命な内燃機関（特にディーゼルエンジン）用潤滑油は少なかった。

#### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記従来技術の状況に鑑み、油中に不溶解な固形不純物を微細に油中に分散させ、潤滑油の粘度が急増しない、長寿命である内燃機関用潤滑油組成物を提供することにある。

#### 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題に対し鋭意研究を重ねた結果、鉱油及び／又は合成油からなる潤滑油基油に、特定重量平均分子量のコハク酸イミドと、塩基性アルカリ土類金属スルホネート、又は塩基性アルカリ土類金属スルホネートと塩基性アルカリ土類金属サリシレート等とを組合せた金属清浄剤と、及びジアルキルジチオリン酸亜鉛とを、それぞれ特定の割合で配合することにより、油中のすすなどの固形不純物が微細に分散して、潤滑油の粘度が急増しないことを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明によれば、鉱油及び／又は合成油からなる潤滑油基油に、組成物全量基準で、（Ａ）重量平均分子量が2500以上であるコハク酸イミドを窒素の量として0.03～0.12重量％と、（Ｂ）金属清浄剤として、全塩基価が200～450mg KOH/gである塩基性アルカリ土類金属スルホネートを、金属清浄剤由来の全塩基価が6～18mg KOH/gの範囲となる量と、及び（Ｃ）ジアルキルジチオリン酸亜鉛をリンの量として0.04～0.5重量％とを配合してなることを特徴とする内燃機関用潤滑油組成物が提供される。さらに、本発明によれば、金属清浄剤として、さらに、全塩基価が100～350mg KOH/gである塩基性アルカリ土類金属サリシレート又はフェネートを、金属清浄剤全体における該サリシレート又は該フェネートが全塩基価基準で、それぞれ多くとも40％又は20％となる量の割合で配合することを特徴とする上記の内燃機関用潤滑油組成物が提供される。

【0005】本発明は、上記した如く、潤滑油基油に、特定重量平均分子量のコハク酸イミドと、塩基性アルカリ土類金属スルホネートなどの金属清浄剤と、及びジアルキルジチオリン酸亜鉛とをそれぞれ特定量配合することを特徴とする内燃機関用潤滑油組成物に係るものであるが、その好ましい態様として、次のものが包含される。

- ①内燃機関が油中すすを生成するディーゼルエンジンであることを特徴とする上記の内燃機関用潤滑油組成物。
- ②アルカリ土類金属がカルシウムであることを特徴とする上記の内燃機関用潤滑油組成物。
- ③金属清浄剤が、金属清浄剤由来の全塩基価基準で、100～60％の塩基性アルカリ土類金属スルホネートと

0～40％の塩基性アルカリ土類金属サリシレートとの併用であることを特徴とする上記の内燃機関用潤滑油組成物。

④金属清浄剤が、金属清浄剤由来の全塩基価基準で、75～62.5％の塩基性アルカリ土類金属スルホネートと25～37.5％の塩基性アルカリ土類金属サリシレートとの併用であることを特徴とする上記③の内燃機関用潤滑油組成物。

⑤金属清浄剤が、金属清浄剤由来の全塩基価基準で、100～80％の塩基性アルカリ土類金属スルホネートと0～20％の塩基性アルカリ土類金属フェネートとの併用であることを特徴とする上記の内燃機関用潤滑油組成物。

⑥金属清浄剤が、金属清浄剤由来の全塩基価基準で、99.5～94％の塩基性アルカリ土類金属スルホネートと0.5～6％の塩基性アルカリ土類金属フェネートとの併用であることを特徴とする上記⑤の内燃機関用潤滑油組成物。

⑦重量平均分子量が2500以上であるコハク酸イミドの配合量が窒素の量として少なくとも0.06重量％以上であることを特徴とする上記の内燃機関用潤滑油組成物。

⑧潤滑油基油に、前記化合物を含有させてなり、更に、摩擦低減剤、酸化防止剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、防錆剤、腐食防止剤、消泡剤、その他内燃機関用潤滑油組成物に必要な添加剤成分の群から選択される少なくとも1種の添加剤成分を含有させてなる上記のいずれかに記載の内燃機関用潤滑油組成物。

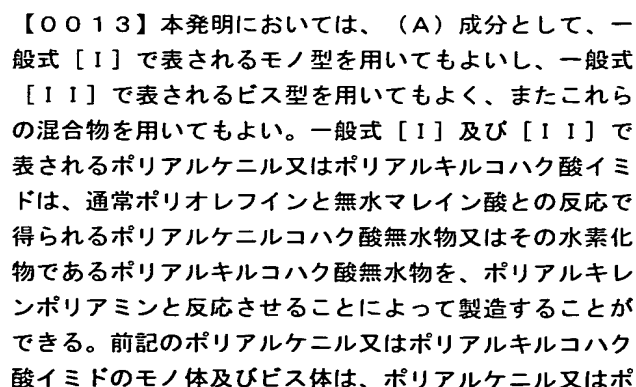
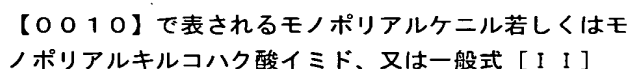
#### 【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

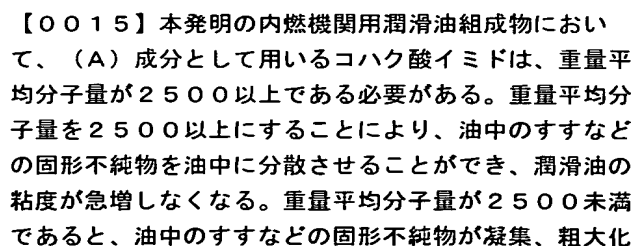
##### （１）潤滑油基油

本発明の内燃機関用潤滑油組成物においては、潤滑油基油として、鉱油及び／又は合成油が用いられる。潤滑油基油は、特に限定されるものではなく、一般に潤滑油基油として用いられているものならば何でも使用することができる。すなわち、これらに該当するものとしては、鉱油、合成油、或いはそれらの混合油がある。鉱油としては、例えば、パラフィン系、中間基系又はナフテン系原油の常圧又は減圧蒸留により誘導される潤滑油原料をフェノール、フルフラール、N-メチルピロリドンの如き芳香族抽出溶剤で処理して得られる溶剤精製ラフィネート、潤滑油原料をシリカアルミナを担体とするコバルト、モリブデン等の水素化処理用触媒の存在下において水素化処理条件下で水素と接触させて得られる水素化処理油、水素化分解触媒の存在下において苛酷な分解反応条件下で水素と接触させて得られる水素化分解油、ワックスを異性化用触媒の存在下において異性化条件下で水素と接触させて得られる異性化油、あるいは溶剤精製工程と水素化処理工程、水素化分解工程及び異性化工程

【〇〇〇七】合成油としては、例えば、ポリ $\alpha$ -オレフィン、 $\alpha$ -オレフィンオリゴマー、ポリブテン、アルキルベンゼン、ポリオールエステル、二塩基酸エステル、ポリオキシアルキレングリコール、ポリオキシアルキレングリコールエーテル、シリコン油等を挙げることが



【化 1】



し、その結果、潤滑油の粘度が急増し、所期の効果が十分に発揮されない。特に、重量平均分子量が2000以下であると、固形不純物が凝集し、粗大化する。なお、重量平均分子量の値は、GPC（ゲル浸透クロマトグラフィ）法によるポリブテン換算値である。

【0016】本発明の内燃機関用潤滑油組成物においては、(A)成分として用いるコハク酸イミドは、組成物全量基準で、コハク酸イミドに由来する窒素(N)の量として0.03~0.12重量%の範囲で配合される必要があるが、窒素の量として0.05~0.12重量%の範囲が好適に用いられ、特に好ましいのは、窒素の量として0.06~0.12重量%の範囲である。配合量が、窒素の量として0.03重量%未満であると、所期の効果が十分に発揮されず、一方(A)成分の配合量が、窒素の量として0.12重量%を超えても、配合量の増加による分散性の改良は得られない。

【0017】(3)金属清浄剤

本発明の内燃機関用潤滑油組成物においては、必須の(B)成分として、金属清浄剤が用いられる。金属清浄剤として、塩基性アルカリ土類金属スルホネート、又は該塩基性アルカリ土類金属スルホネートと塩基性アルカリ土類金属サリシレート若しくはフェネートのいずれかが配合される。

【0018】塩基性アルカリ土類金属スルホネートは、石油スルホン酸又は長鎖アルキルベンゼンやアルキルナフタレンのスルホン酸などの炭化水素基含有スルホン酸のアルカリ土類金属塩であり、塩基性塩である。アルカリ土類金属としては、カルシウム、マグネシウム、及びバリウムが用いられ、中でもカルシウムが好ましい。アルカリ土類金属スルホネートの全塩基価は、200~450mg KOH/gであり、好ましくは200~400mg KOH/gである。全塩基価が200mg KOH/g未満であると、劣化により生成した酸性物質への中和能力が小さくなり、十分な酸中性能が得られなく、長寿命化が図れない。また、すす分散性能が悪化し、すすによる粘度増加が増す。一方、450mg KOH/gを超えると、金属清浄剤中の炭酸カルシウムが沈殿しやすくなり、また、その全塩基価の割には、酸中和能力の向上が認められない。なお、全塩基価は、JIS K 2501過塩素酸法により測定した値である。

【0019】塩基性アルカリ土類金属サリシレートは、サリチル酸のアルカリ土類金属塩を炭酸カルシウムで塩基性塩にしたものである。アルカリ土類金属としては、カルシウム、マグネシウム、及びバリウムが用いられ、中でもカルシウムが好ましい。アルカリ土類金属サリシレートの全塩基価は、100~350mg KOH/gであり、好ましくは200~300mg KOH/gである。全塩基価が100mg KOH/g未満であると、劣化により生成した酸性物質への中和能力が小さくなり、十分な酸中性能が得られなく、長寿命化が図れない。

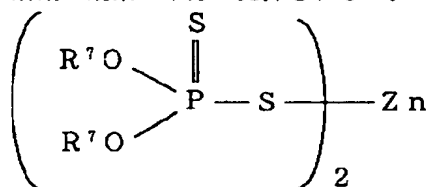
一方、350mg KOH/gを超えると、金属清浄剤中の炭酸カルシウムが沈殿しやすくなり、また、その全塩基価の割には、酸中和能力の向上が認められない。塩基性アルカリ土類金属サリシレートの製造法は、任意であり、公知の方法で製造することができる。また、市販品を本発明の(B)成分に使用することもできる。この種の市販品としては、全塩基価が280mg KOH/gのSAP005（インフィニウムジャパン（株）製）、全塩基価が168mg KOH/gのSAP001（インフィニウムジャパン（株）製）等を例示することができる。

【0020】塩基性アルカリ土類金属フェネートは、アルキルフェノール又は硫化アルキルフェノールのアルカリ土類金属塩であり、塩基性塩である。アルカリ土類金属としては、カルシウム、マグネシウム、及びバリウムが用いられ、中でもカルシウムが好ましい。アルカリ土類金属フェネートの全塩基価は、100~350mg KOH/gであり、好ましくは200~300mg KOH/gである。全塩基価が100mg KOH/g未満であると、劣化により生成した酸性物質への中和能力が小さくなり、十分な酸中性能が得られなく、長寿命化が図れない。一方、350mg KOH/gを超えると、金属清浄剤中の炭酸カルシウムが沈殿しやすくなり、また、その全塩基価の割には、酸中和能力の向上が認められない。

【0021】本発明の潤滑油組成物において、必須の(B)成分である金属清浄剤、すなわち塩基性アルカリ土類金属スルホネート、又は該塩基性アルカリ土類金属スルホネートと塩基性アルカリ土類金属サリシレート若しくはフェネートのいずれかの配合量は、組成物全量に対して、金属清浄剤由来の全塩基価が6~18mg KOH/gの範囲となる量である。金属清浄剤の配合量、すなわち金属清浄剤由来の全塩基価が6mg KOH/g未満となる量であると、油中のすすなどの固形不純物を油中に分散させることができず、固形不純物が凝集、粗大化し、その結果、潤滑油の粘度が急増し、所期の効果が十分に発揮されない。一方、金属清浄剤由来の全塩基価が18mg KOH/gを超える量であると、その配合量の増加による油中のすすなどの固形不純物を油中に分散する能力の向上が認められず、むしろ金属清浄剤自身の劣化物によりデポジットが増加する恐れがある。

【0022】塩基性アルカリ土類金属スルホネートと、塩基性アルカリ土類金属サリシレート又は塩基性アルカリ土類金属フェネートとの混合使用の場合も、それらの配合量は、組成物全量に対して、金属清浄剤由来の全塩基価が6~18mg KOH/gの範囲となる量であるが、金属清浄剤全体に対して塩基性アルカリ土類金属サリシレート又は塩基性アルカリ土類金属フェネートの配合割合は、全塩基価基準で、該サリシレートとの場合、多くとも40%となる量であり、好ましくは25~3

7. 5%となる量であり、また該フェネートとの場合、多くとも20%となる量、好ましくは0.5~6%となる量である。金属清浄剤全体に対して塩基性アルカリ土類金属サリシレート、又は塩基性アルカリ土類金属フェネートの配合割合が、全塩基価基準で、それぞれ40%を超える量、又は20%を超える量となると、油中のすすなどの固形不純物を、油中に十分に分散させることができず、固形不純物が凝集、粗大化し、その結果、潤滑油の粘度が急増し、所期の効果が十分に発揮されない。



【0025】上記一般式【111】において、 $\text{R}^7$ は、炭素数1~26の第1級（プライマリー）又は第2級（セカンダリー）アルキル基であり、各々、互いに同一であっても異なってもよい。 $\text{R}^7$ は、好ましくは炭素数3~12のアルキル基であり、特に好ましくは、第2級（セカンダリー）アルキル基である。

【0026】本発明の内燃機関用潤滑油組成物において、必須の（C）成分であるジアルキルジチオリン酸亜鉛の配合量は、組成物全量に対して、ジアルキルジチオリン酸亜鉛由来のリン量が0.04~0.50重量%である。組成物全体の中でジチオリン酸亜鉛由来のリン量が0.04重量%未満であると、高温かつ低速回転の運転条件で満足できる摩耗防止性が得られ難くなる恐れがある。一方、組成物全体の中でジチオリン酸亜鉛由来のリン量が0.50重量%を超えると、その配合量の増加による摩耗防止効果の向上が認められない。

【0027】（5）その他の添加剤成分  
本発明の内燃機関用潤滑油組成物には、鉱油及び／又は合成油からなる潤滑油基油に、必須成分として上記（A）、（B）及び（C）の化合物を配合するものであるが、更に必要に応じて、従来内燃機関用潤滑油に慣用されている他の添加剤成分、例えば、粘度指数向上剤、流動点降下剤、酸化防止剤、摩擦低減剤、耐摩耗剤、極圧剤、金属不活性化剤、防錆剤、消泡剤、腐食防止剤、着色剤などを本発明の目的を損なわない範囲で適宜添加することができる。

【0028】粘度指数向上剤としては、例えば、ポリメタクリレート系、オレフィンコポリマー系（ポリイソブチレン系、エチレン-プロピレン共重合体系）、ポリアルキルスチレン系、スチレン-ブタジエン水添共重合体系、スチレン-無水マレイン酸エステル共重合体系等が挙げられ、これらは、通常1~30重量%の割合で使用される。

【0029】流動点降下剤としては、例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体、塩素化パラフィンとナフタレン

【0023】（4）ジアルキルジチオリン酸亜鉛  
本発明の内燃機関用潤滑油組成物においては、必須の（C）成分、耐摩耗剤又は酸化防止剤として、ジアルキルジチオリン酸亜鉛が用いられる。ジアルキルジチオリン酸亜鉛は、例えば、下記一般式【111】で表される。

【0024】

【化3】

【111】

との縮合物、塩素化パラフィンとフェノールとの縮合物、ポリメタクリレート、ポリアルキルスチレン等が挙げられ、中でも、ポリメタクリレートが好ましく用いられる。これらは、通常0.01~5重量%の割合で使用される。

【0030】酸化防止剤としては、上記必須の（C）成分のジアルキルジチオリン酸亜鉛以外に、例えば、アルキル化ジフェニルアミン、フェニル- $\alpha$ -ナフチルアミン、アルキル化フェニル- $\alpha$ -ナフチルアミン等のアミン系酸化防止剤、2,6-ジターシャリーブチルフェノール、4,4'-メチレンビス（2,6-ジターシャリーブチルフェノール）等のフェノール系酸化防止剤、ジラウリル-3,3'-チオジプロピオネイト等の硫黄系酸化防止剤、ホスファイト等のリン系酸化防止剤等が挙げられ、中でも、アミン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤が好ましく用いられる。これらは、通常0.05~5重量%の割合で使用される。

【0031】摩擦低減剤としては、例えば、有機モリブデン化合物、脂肪酸、高級アルコール、脂肪酸エステル、油脂類、アミン、アミド、硫化エステル、リン酸エステル、亜リン酸エステル、リン酸エステルアミン塩などが挙げられる。これらは、通常0.05~3重量%の割合で使用される。

【0032】耐摩耗剤としては、上記必須の（C）成分のジアルキルジチオリン酸亜鉛以外に、例えば、ジチオリン酸金属塩（Pb、Sb、Moなど）、ジチオカルバミン酸金属塩（Zn、Pb、Sb、Moなど）、ナフテン酸金属塩（Pbなど）、脂肪酸金属塩（Pbなど）、ホウ素化合物、リン酸エステル、亜リン酸エステル、リン酸エステルアミン塩等が挙げられる。これらは、通常0.1~5重量%の割合で使用される。

【0033】極圧剤としては、例えば、無灰系サルファイド化合物、硫化油脂、リン酸エステル、亜リン酸エステル、リン酸エステルアミン塩等が挙げられ、これらは、通常0.05~3重量%の割合で使用される。



【0034】金属不活性化剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール、トリアゾール誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体等が挙げられ、これらは、通常0.001～3重量%の割合で使用される。

【0035】防錆剤としては、例えば、脂肪酸、アルケニルコハク酸ハーフエステル、脂肪酸セッケン、アルキルスルホン酸塩、多価アルコール脂肪酸エステル、脂肪酸アミン、酸化パラフィン、アルキルポリオキシエチレンエーテル等が挙げられ、これらは、通常0.01～3重量%の割合で使用される。

【0036】消泡剤としては、例えば、ジメチルポリシロキサン、ポリアクリレート等が挙げられ、通常、ごく少量、例えば0.002重量%程度添加される。更に、本発明の内燃機関用潤滑油組成物には、腐蝕防止剤、着色剤等その他の添加剤も所望に応じて使用することができる。

【0037】

【実施例】以下に、本発明について実施例及び比較例を挙げて更に詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例に特に限定されるものではない。なお、実施例及び比較例におけるすす混入時の潤滑油粘度増加率と油中すす平均粒径の測定と評価方法は、以下に示す方法で実施した。

【0038】(1)すす混入時の潤滑油粘度増加率と油中すす平均粒径の測定・評価方法

予め実機ディーゼルエンジンを潤滑油基油のみで運転して、濃縮採取したすすを潤滑油に所定量配合して潤滑油組成物を調製し、すす配合前とすす配合1日経過後の潤滑油の動粘度をJIS K2283に準拠して測定し、すす混入前後の動粘度からすす混入時の潤滑油粘度増加率を算出する。また、すす配合1日経過後の潤滑油中のすす平均粒径を光散乱法により測定する。潤滑油粘度増加率が増加すれば、油中のすすが凝集して粗大化していると判断されるが、ここでは、油中のすすなどの固形不純物を、油中に十分に分散させていると判断される100℃における潤滑油粘度増加率50%未満を開発目標とした。

【0039】(2)潤滑油組成物の調製と評価(実施例及び比較例)

【実施例1】潤滑油基油として、溶剤精製パラフィン系鉱油(100℃における粘度5.6mm<sup>2</sup>/s)を使用し、これに組成物全量基準で、(A)成分として、重量平均分子量が2550であるコハク酸イミドを窒素

(N)の量として0.06重量%と、(B)成分として、全塩基価(TBN)が250mg KOH/gである塩基性カルシウムスルホネートをTBN量として11.1mg KOH/gに相当する量と、全塩基価(TBN)が250mg KOH/gである塩基性カルシウムサリシレート(TBN量として4.9mg KOH/gに相当する量と、すなわち、(B)成分の金属清浄剤由来の潤滑

油中TBNが16.0mg KOH/gであり、金属清浄剤全体に対する塩基性カルシウムサリシレート由来のTBNの割合が30.6%に相当する量と、(C)成分として、ジアルキルジチオリン酸亜鉛をリン(P)の量として0.14重量%と、及びその他の添加剤成分として粘度指数向上剤、流動点降下剤、泡消剤を合計3.92重量%配合した潤滑油組成物に、さらにすすを4.0重量%配合する潤滑油組成物を調製し、すす混入時の潤滑油粘度増加率と油中すす平均粒径を測定した。結果を表1に示す。潤滑油粘度増加率は、それ程増加せず(100℃で34.7%)、また油中すす平均粒径は、122nmであって粗大化していなく、油中のすすなどの固形不純物を、潤滑油中に十分に分散させている。

【0040】【実施例2】潤滑油基油として、実施例1と同様に、溶剤精製パラフィン系鉱油(100℃における粘度5.6mm<sup>2</sup>/s)を使用し、これに組成物全量基準で、(A)成分として、実施例1と同様に、重量平均分子量が2550であるコハク酸イミドを窒素(N)の量として0.06重量%と、(B)成分として、全塩基価(TBN)が250mg KOH/gである塩基性カルシウムスルホネートをTBN量として14.8mg KOH/gに相当する量と、全塩基価(TBN)が250mg KOH/gである塩基性カルシウムサリシレートをTBN量として1.2mg KOH/gに相当する量と、すなわち、(B)成分の金属清浄剤由来の潤滑油中TBNが16.0mg KOH/gであり、金属清浄剤全体に対する塩基性カルシウムサリシレート由来のTBNの割合が7.5%に相当する量と、(C)成分として、実施例1と同様に、ジアルキルジチオリン酸亜鉛をリン

(P)の量として0.14重量%と、及び、実施例1と同様に、その他の添加剤成分として粘度指数向上剤、流動点降下剤、泡消剤を合計3.92重量%配合した潤滑油組成物に、さらにすすを4.0重量%配合する潤滑油組成物を調製し、すす混入時の潤滑油粘度増加率と油中すす平均粒径を測定した。結果を表1に示す。潤滑油粘度増加率は、それ程増加せず(100℃で36.6%)、また油中すす平均粒径は、120nmであり、実施例1と同様に、粗大化していなく、油中のすすなどの固形不純物を、潤滑油中に十分に分散させている。

【0041】【実施例3、4】潤滑油基油として、実施例1、2と同様に、溶剤精製パラフィン系鉱油(100℃における粘度5.6mm<sup>2</sup>/s)を使用し、これに組成物全量基準で、(A)成分として、実施例1、2と同様に、重量平均分子量が2550であるコハク酸イミドを窒素(N)の量として0.06重量%と、(B)成分として、全塩基価(TBN)が250mg KOH/gである塩基性カルシウムスルホネートをTBN量として、実施例3では15.2mg KOH/g、実施例4では12.9mg KOH/gに相当する量と、全塩基価(TBN)が250mg KOH/gである塩基性カルシウムフ

エネートをTBN量として、実施例3では0.8mg KOH/g、実施例4では3.1mg KOH/gに相当する量と、すなわち、(B)成分の金属清浄剤由来の潤滑油中TBNが16.0mg KOH/gであり、金属清浄剤全体に対する塩基性カルシウムフェネート由来のTBNの割合が、実施例3では5.0%、実施例4では19.4%に相当する量と、(C)成分として、実施例1、2と同様に、ジアルキルジチオリン酸亜鉛をリン(P)の量として0.14重量%と、及び、実施例1、2と同様に、その他の添加剤成分として粘度指数向上剤、流動点降下剤、泡消剤を合計3.92重量%配合した潤滑油組成物に、さらにすすを4.0重量%配合する潤滑油組成物を調製し、すす混入時の潤滑油粘度増加率と油中すす平均粒径を測定した。結果を表1に示す。潤滑油粘度増加率は、それ程増加せず(100℃で実施例3では35.6%、実施例4では39.0)、また油中すす平均粒径は、実施例3では148nm、実施例4では132nmであり、実施例1、2と同様に、粗大化していなく、油中のすすなどの固形不純物を、潤滑油中に十分に分散させている。

【0042】[実施例5、6] 潤滑油基油として、実施例1~4と同様に、溶剤精製パラフィン系鉱油(100℃における粘度5.6mm<sup>2</sup>/s)を使用し、これに組

成物全量基準で、(A)成分として、実施例1~4と同様に、重量平均分子量が2550であるコハク酸イミドを窒素(N)の量として0.06重量%と、(B)成分として、全塩基価(TBN)が実施例5では250mg KOH/g、実施例6では220mg KOH/gである塩基性カルシウムスルホネートをTBN量として16.0mg KOH/gに相当する量と、(C)成分として、実施例1~4と同様に、ジアルキルジチオリン酸亜鉛をリン(P)の量として0.14重量%と、及び、実施例1~4と同様に、その他の添加剤成分として粘度指数向上剤、流動点降下剤、泡消剤を合計3.92重量%配合した潤滑油組成物に、さらにすすを4.0重量%配合する潤滑油組成物を調製し、すす混入時の潤滑油粘度増加率と油中すす平均粒径を測定した。この結果も表1に示す。潤滑油粘度増加率は、それ程増加せず(100℃で実施例5では45.4%、実施例6では48.5%)、また油中すす平均粒径は、実施例5では164nm、実施例6では166nmであり、実施例1~4と同様に、それ程粗大化していなく、油中のすすなどの固形不純物を、潤滑油中に十分に分散させている。

【0043】

【表1】

基油：鉱油 粘度 5.6 mm <sup>2</sup> /s @100°C	重量%	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
(A)成分	N換算量 重量%	残部	残部	残部	残部	残部	残部
・コハク酸イミド (MW2550)		0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
・コハク酸イミド (MW1800)		—	—	—	—	—	—
(B)成分	油中TBN量 (mgKOH/g)						
・塩基性Caスルホネート (TBN:250mgKOH/g)		11.1	14.8	15.2	12.9	16.0	—
・塩基性Caスルホネート (TBN:220mgKOH/g)		—	—	—	—	—	16.0
・塩基性Caスルホネート (TBN:190mgKOH/g)		—	—	—	—	—	—
(B)成分	油中TBN量 (mgKOH/g)						
・塩基性Caサリシレート (TBN:250mgKOH/g)		4.9	1.2	—	—	—	—
(B)成分	油中TBN量 (mgKOH/g)						
・塩基性Caフェネート (TBN:250mgKOH/g)		—	—	0.8	3.1	—	—
(B)成分、金属清浄剤由来のTBN量 (mgKOH/g)		16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0
(B)成分、金属清浄剤由来のTBNに対するCaサリシレート又はCaフェネートのTBNの割合(%)		30.6	7.5	5.0	19.4	0	0
(C)成分	P換算量 重量%						
・ジアルキルジチオリン酸亜鉛		0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14
・その他の添加剤*	重量%	添加	添加	添加	添加	添加	添加
・油中すす量	重量%	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
・すす混入時の潤滑油粘度増加率 % @ 40°C		25.9	28.0	29.0	33.9	34.3	46.6
@ 100°C		34.7	36.6	35.6	39.0	45.4	48.5
・油中すす平均粒径 (数平均)	nm	122	120	148	132	164	166

\*1: 粘度指数向上剤、流動点降下剤、消泡剤を同一種類、同一量を合計3.92重量%添加。

\* TBN: 過塩素酸法全塩基価 (mgKOH/g)。

\* MW: 重量平均分子量、GPC法でのポリブテン換算値。

【0044】【比較例1～9】実施例1～6と同様にし、表2に示す潤滑油基油成分と各種添加剤成分を同表に示す割合で配合し、さらにすすを4.0重量%配合する潤滑油組成物を調製し、すす混入時の潤滑油粘度増加率と油中すす平均粒径を測定した。これらの結果を表2

に示す。潤滑油粘度増加率は増加しており、また油中すす平均粒径も実施例1～6に比べて大きく、すす粒径は粗大化している。

【0045】

【表2】

基油: 鉱油 粘度 5.6 mm <sup>2</sup> /s @ 100°C 重量%	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9
(A) 成分	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
・コハク酸イミド (MW:2550)	0.06	—	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
・コハク酸イミド (MW:1800)	—	0.06	—	—	—	—	—	—	—
(B) 成分	油中 TBN 量 (mgKOH/g)	16.0	—	—	8.0	3.7	8.0	3.7	1.8
・塩基性 Ca スルホネート (TBN:250)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
・塩基性 Ca スルホネート (TBN:220)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
・塩基性 Ca スルホネート (TBN:100)	16.0	—	—	—	—	—	—	—	—
(B) 成分	油中 TBN 量 (mgKOH/g)	—	—	16.0	8.0	12.3	—	—	—
・塩基性 Ca サリシレート (TBN:250)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(B) 成分	油中 TBN 量 (mgKOH/g)	—	—	—	—	—	8.0	12.3	14.2
・塩基性 Ca フェネート (TBN:250)	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0
(B) 成分、金属清浄剤由来の TBN 量	0	0	100	100	50	76.9	50	76.9	88.8
(B) 成分、金属清浄剤由来の TBN に対する Ca サリシレート又は Ca フェネートの TBN の割合 (%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(C) 成分	P 換算量 重量%	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14
・ジアルキルジチオリン酸亜鉛	添加	添加	添加	添加	添加	添加	添加	添加	添加
その他の添加剤*	添加	添加	添加	添加	添加	添加	添加	添加	添加
油中すす量	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
すす混入時の潤滑油粘度増加率 %	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%
@ 40°C	68.7	71.9	44.7	209	79	105	81.5	82.4	75.0
@ 100°C	79.5	103	72.5	303	197	208	120.7	133	111
油中すす平均粒径 (数平均) nm	185	218	172	246	242	228	242	205	204

\*1: 粘度指数向上剤、流動点降下剤、消泡剤を同一種類、同一量を合計 3.92 重量% 添加。

\* TBN: 過塩素酸法全塩基価 (mgKOH/g)。

\* MW: 重量平均分子量、GPC 法でのポリブテン換算値。

【0046】上記実施例及び比較例から、潤滑油基油に、本発明において必須成分である (A) 重量平均分子量が特定量以上であるコハク酸イミド、(B) 全塩基価が特定範囲の塩基性アルカリ土類金属スルホネート、又は塩基性アルカリ土類金属スルホネートと塩基性アルカリ土類金属サリシレート若しくはフェネートとを組合せた金属清浄剤、及び (C) ジアルキルジチオリン酸亜鉛を、各特定量配合することにより、いずれの実施例においても、油中に不溶解な固形不純物 (すす) を微細に分

散させて、粗大化せず、潤滑油の粘度が急増しないという優れた効果を発揮することが明らかになった。すなわち、実施例 1 の結果を例にとれば、すす平均粒径は、122 nm であり、潤滑油の粘度増加率は、100°C において、34.7% であり、それ程増加していなく、長寿命化を図れることが明らかである。同様に、実施例 2～6 も、油中に不溶解な固形不純物 (すす) を微細に分散させて、粗大化せず、潤滑油の粘度が急増しないという優れた効果を発揮するものが得られている。

【0047】一方、比較例1では、本発明の必須成分の一つである(B)全塩基価が特定範囲の塩基性カルシウムスルホネートの替わりに、全塩基価が特定範囲外の塩基性カルシウムスルホネートを配合した内燃機関用潤滑油組成物を調製し、評価しているが、油中すす平均粒径が粗大化し、潤滑油の粘度が急増しており、開発目標を満足していない。また、比較例2では、本発明の必須成分の一つである(A)重量平均分子量が特定量以上であるコハク酸イミドの替わりに、重量平均分子量が特定量未満のコハク酸イミドを配合した内燃機関用潤滑油組成物を調製し、評価しているが、油中すす平均粒径が粗大化し、潤滑油の粘度が急増しており、開発目標を満足していない。同様に、比較例3、4では、本発明の必須成分である(B)塩基性カルシウムスルホネートの替わりに、塩基性カルシウムフェネート又は塩基性カルシウムサリシレート配合しているが、いずれの場合も、油中すす平均粒径が粗大化し、潤滑油の粘度が急増しており、開発目標を満足していない。また、比較例5～9では、本発明の必須成分である(B)塩基性アルカリ土類金属スルホネートと塩基性アルカリ土類金属サリシレート又はフェネートのいずれかを配合しているが、該スルホネートと該サリシレート又はフェネートとの配合割合が特定範囲でないため、いずれの場合も、比較例1～4と同様に、油中すす平均粒径が粗大化し、潤滑油の粘度が急増しており、開発目標を満足していない。

【0048】これらから、潤滑油基油に、本発明の必須成分である(A)重量平均分子量が特定量以上であるコハク酸イミド、(B)全塩基価が特定範囲である塩基性アルカリ土類金属スルホネート、又は該塩基性アルカリ土類金属スルホネートと全塩基価が特定範囲である塩基性アルカリ土類金属サリシレート若しくはフェネートの

いずれかとからなる金属清浄剤、及び(C)ジアルキルジチオリン酸亜鉛を、各々特定量配合しないと、油中に不溶解な固形不純物(すす)が微細に分散せず、凝集し、粗大化する。その結果、潤滑油の粘度が急増し、内燃機関用潤滑油として高品質のものが得られないことが明らかである。すなわち、潤滑油基油に、(A)重量平均分子量が特定量以上であるコハク酸イミドと、(B)全塩基価が特定範囲である塩基性アルカリ土類金属スルホネート、又は該塩基性アルカリ土類金属スルホネートと全塩基価が特定範囲である塩基性アルカリ土類金属サリシレート若しくはフェネートのいずれかとからなる金属清浄剤と、及び(C)ジアルキルジチオリン酸亜鉛を、各々特定量配合することにより、油中に不溶解な固形不純物(すす)を微細に分散させて、粗大化させず、潤滑油の粘度が急増しないという優れた効果を発揮し、長寿命である内燃機関用潤滑油組成物が得られることが明らかになった。

【0049】

【発明の効果】本発明の内燃機関用潤滑油組成物は、潤滑油基油に、(A)重量平均分子量が特定量以上であるコハク酸イミドと、(B)全塩基価が特定範囲である塩基性アルカリ土類金属スルホネート、又は該塩基性アルカリ土類金属スルホネートと全塩基価が特定範囲である塩基性アルカリ土類金属サリシレート若しくはフェネートのいずれかとからなる金属清浄剤と、及び(C)ジアルキルジチオリン酸亜鉛とを、各々特定量配合することにより、油中に不溶解な固形不純物(すす)を微細に分散させて、粗大化させず、潤滑油の粘度が急増しないという優れた効果を発揮し、長寿命であるという優れた性能を有する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

ターマコード(参考)

C 1 0 M 137/10

C 1 0 M 137/10

// C 1 0 N 10:04

C 1 0 N 10:04

30:02

30:02

40:25

40:25

(72) 発明者 小鹿野 哲

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1号 東燃株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 4H104 BF03C BH07C DA02A DB06C  
DB07C EA03C EA22C EB02  
FA02 LA02 PA41